

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-107672

(P2000-107672A)

(43)公開日 平成12年4月18日 (2000.4.18)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 0 5 C 11/10  
H 0 1 L 21/66  
// H 0 1 L 21/304

識別記号  
6 4 1

F I  
B 0 5 C 11/10  
H 0 1 L 21/66  
21/304

テマコード<sup>\*</sup>(参考)  
4 F 0 4 2  
4 M 1 0 6  
6 4 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-278760

(22)出願日 平成10年9月30日 (1998.9.30)

(71)出願人 000003078

株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 山田 裕司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 富田 寛

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株式会社東芝横浜事業所内

(74)代理人 100081732

弁理士 大胡 典夫 (外1名)

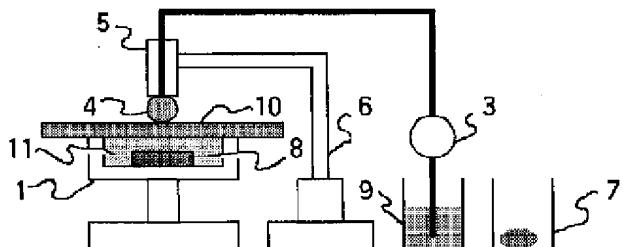
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体基板表面不純物回収装置

(57)【要約】

【課題】 半導体基板表面上の粒子状金属不純物を回収し、分析するための回収装置を提供する。

【解決手段】 液滴保持手段あるいは半導体基板保持手段から液滴あるいは半導体基板に超音波を照射することで、イオン状あるいは分子状のみならず粒子状の金属不純物をも液滴中に回収する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】半導体基板を保持する半導体基板保持手段と、前記半導体基板上に任意の容量の溶液を滴下させるための溶液供給手段と、滴下した溶液を保持するための液滴保持手段と、前記液滴保持手段を移動し半導体基板上に滴下した液滴を走査させるための走査手段と、前記液滴を回収する液滴回収容器と、前記液滴保持手段に任意の周波数の振動を与える液滴保持振動手段を備えることを特徴とする半導体基板表面不純物回収装置。

【請求項2】半導体基板を保持する半導体基板保持手段と、前記半導体基板上に任意の容量の溶液を滴下させるための溶液供給手段と、滴下した溶液を保持するための液滴保持手段と、前記液滴保持手段を移動し半導体基板上に滴下した液滴を走査させるための走査手段と、前記液滴を回収する液滴回収容器と、前記基板保持手段に任意の周波数の振動を与える基板保持振動手段を備えることを特徴とする半導体基板表面不純物回収装置。

【請求項3】基板保持手段に任意の周波数の振動を与える基板保持振動手段を備えることを特徴とする請求項1に記載の半導体基板表面不純物回収装置。

【請求項4】半導体基板上に滴下した液滴に任意の電位を印加する電位印加手段を備える請求項1または2に記載の半導体基板表面不純物回収装置。

【請求項5】半導体基板上に滴下した液滴に任意の有機溶媒を供給する手段を備える請求項1または2に記載の半導体基板表面不純物回収装置。

【請求項6】半導体基板上に滴下した液滴中に任意の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の半導体基板表面不純物回収装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は半導体基板表面の超微量不純物分析のための試料溶液を調整するための半導体基板表面不純物回収装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】図3に従来の半導体基板表面不純物回収装置を示す。

【0003】同図において、半導体基板10を保持する半導体基板保持手段1と、前記半導体基板保持手段と、任意の容量の溶液を滴下させるための溶液供給手段3と、滴下した液滴4を保持するための液滴保持手段5と、液滴保持手段を移動し半導体基板上に滴下した液滴を走査させるための走査手段6と、前記液滴を回収する液滴回収容器7から構成されている。

【0004】この様な構成において、溶液供給手段3により薬液9を半導体基板10上に滴下した後、液滴保持手段5により液滴4を半導体基板10上で走査して、半導体基板10上に存在するイオン状および分子状の不純物金属を回収し、液滴回収容器内7に回収する。回収した液滴中に含まれる金属量を黒鉛炉原子吸光分析装置や

誘導結合プラズマ質量分析装置などの高感度分析装置を用いて測定することにより、半導体基板上の金属不純物濃度を求めることができる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の技術では半導体基板上に存在するイオン状および分子状の不純物金属は回収されるが、液滴に溶解しない粒子状の金属不純物は液滴に取り込まれず半導体基板上に残留することになり、半導体基板上不純物金属量として低値を示すという問題がある。また、半導体基板表面に有機物が付着している場合には、半導体基板全面の走査が困難になるという問題がある。

【0006】本発明は、このような問題を解決するためになされたもので、その目的とするところは、半導体基板上の金属不純物を回収する装置において、イオン状および分子状だけでなく、液滴に溶解していない粒子状の不純物金属をも回収し、半導体基板上の不純物金属濃度として正しい値が得られるように回収操作を行う装置を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明では、半導体基板上の金属不純物を回収する装置において、液滴保持手段あるいは半導体基板保持手段、あるいはその両方に振動を与える手段を備えることにより粒子状の金属を液滴中に保持し回収する。液滴保持手段および半導体基板保持手段に与える振動は半導体基板上の粒子の大きさや種類によって最適な周波数に制御する。また、その振動方向も粒子によって最適な方向を選択する。これらの振動により、液滴中の粒子は半導体基板に吸着することなく、また吸着していた粒子も剥離して液滴中に保持される。粒子同士の凝集も防ぐことができ、粒子が半導体基板上に残留することがない。さらに、液滴と半導体基板あるいは保持手段に電位を印加し、粒子を安定に液滴中に保持することが可能となる。

【0008】また、有機溶媒を回収液中に添加したり、ガスとして半導体基板表面に供給することにより、半導体基板表面に付着している有機物を溶解し、回収液の走査を容易にする。さらに、液滴中に界面活性剤などを添加することで、粒子をより安定に液滴中に保持することが可能となる。以上の手段により、イオン状および分子状だけでなく、液滴に溶解していない粒子状の不純物金属をも回収し、半導体基板上の不純物金属濃度として正しい値が得られるように回収操作を行う装置を提供することが可能になる。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を実施例に基づいて参照に詳細に説明する。

【0010】図1は本発明の実施例で用いた半導体基板表面不純物回収装置を示す概略図である。図中8は半導体基板を裏面から振動させるための超音波発振器であ

り、振動の周波数および振動方向を任意に変更することができる。ここではセラミックス製振動板を用いたが、20 kHz～4 MHzの周波数の振動を与えられるものならどの様な材料の発振器でも使用できる。この発振器が図中11の純水中に設置されており、半導体基板は分析非対象表面がこの純水に接するように保持されている。この場合、分析対象表面は非対象表面から振動が伝播することによって分析対象表面側のパーティクルが回収されやすくなる。

【0011】周波数は上記の範囲で、特に300 kHz～2 MHzの内で、固定周波数の振動子を用いても構わないが、好ましくは複数の振動子を用いる方が好ましい。さらに、振動周波数をスイープ出来る方がなお好ましい。

【0012】回収に用いる薬液としては、酸性、アルカリ性ともに使用できるが、好ましくはアルカリ性の薬液を用いる方が半導体基板10と液滴4中のパーティクルのゼータ電位を揃えることでパーティクルの回収を容易にすることができる。ただし、アルカリ性が高いと液滴中のイオンが水酸化物として沈殿する可能性があるため、好ましくはpH 8以下の弱アルカリ性の薬液を用いる。また、アセトンやアルコールなどの有機溶媒を添加することで、半導体基板表面に付着している有機物を溶解し、回収液の走査を容易にすることができる。さらに、界面活性剤などを添加すれば、粒子をより安定に液滴中に保持することが可能となる。

【0013】次に、前述した図1図示の半導体基板表面不純物回収装置の作用を説明する。

【0014】溶液供給手段3により薬液9を半導体基板上保持手段1により保持された半導体基板10上に滴下した。液滴保持手段5により滴下した液滴4を半導体基板10上で走査して、半導体基板10上に存在するイオン状および分子状の不純物金属を回収する。半導体基板10上の全面を走査した液滴4は液滴回収容器7内に回収する。走査する方法は半導体基板保持手段1を回転させながら走査手段6を径方向に移動させてもよいし、走査手段6を平行移動させて基板全面を走査してもよい。

【0015】図2は液滴に直接超音波振動を与え、さらに電圧を印加する装置を備えた半導体基板表面不純物回収装置である。図中12は半導体基板上の液滴を振動させるための超音波発振器であり、振動の周波数および振動方向を任意に変更することができる。図1の8と同様に振動の周波数および振動方向を任意に変更することができる。

でき、20 kHz～4 MHzの周波数の振動を与えられるものならどの様な材料の発振器でも使用できる。この液滴振動手段は図中5の液滴保持手段に設置されており、液滴保持手段を介して半導体基板上の液滴に超音波振動を与え、半導体基板10からパーティクルを回収しやすくなる。図中13は半導体基板10と液滴4との間に電圧を印加する装置であり、印加する電圧および印加方法は液滴中のパーティクルの電位によって変更することができる。薬液中のパーティクルが負に帯電したときには液滴保持手段を正に帯電させ、また薬液中のパーティクルが正に帯電したときには液滴保持手段を負に帯電させることで、パーティクルを半導体基板から引き剥がし、回収を容易にする。

【0016】(実施例1) 実施例1として図1に示すような半導体基板表面不純物回収装置を用いた。この時、Na, Mg, Al, Caそれぞれ表面濃度が $1 \times 10^{12}$  atoms/cm<sup>2</sup>となるよう強制汚染を施し、拡散炉中で1000°C、10分間の熱処理を行った8インチシリコンウェーハを5枚用意し、回収操作に先立ち、密閉容器内でふっ化水素酸蒸気に30分間曝して表面のシリコン酸化膜を分解しておいた。このシリコンウェーハを半導体基板保持手段1で保持し、溶液供給手段3により塩酸および過酸化水素水に界面活性剤としてEDTAを含む薬液9の0.1mLをシリコンウェーハ上に滴下した。フッ素樹脂製液滴保持手段5を用いて液滴4を毎秒30 mmの速度でウェーハ全面を走査した。この時、液滴4を滴下してから走査が完了するまでの間、シリコンウェーハには裏面から純水1Lを介して300 kHzの超音波をシリコンウェーハが上下方向に振動するように照射した。回収した液滴4を誘導結合プラズマ質量分析装置を用いてそれぞれのウェーハから回収されたNa, Mg, Al, Caの定量を行った。

【0017】(比較例1) 比較例1として、実施例1と同じ装置を用い、超音波照射をせずに同様な操作を行った。

【0018】以上の結果、本実施例1では、表1に示すようにMg, Al, Caなど酸化物粒子としてシリコンウェーハ上に存在している元素についても十分な回収率が得られ、かつ繰り返し精度に優れていることが確認できた。一方の比較例1ではこれら元素の回収が不十分で低値を示し、またウェーハ間でのばらつきも大きい。

【0019】

【表1】

5

## 各元素の表面濃度測定値

(単位: atoms/cm<sup>2</sup>)

	Na	Mg	Al	Ca
実施例 1	1.1×10 <sup>12</sup>	9.4×10 <sup>11</sup>	9.5×10 <sup>11</sup>	9.7×10 <sup>11</sup>
	1.0×10 <sup>12</sup>	9.3×10 <sup>11</sup>	9.7×10 <sup>11</sup>	9.6×10 <sup>11</sup>
	1.2×10 <sup>12</sup>	9.5×10 <sup>11</sup>	9.6×10 <sup>11</sup>	9.7×10 <sup>11</sup>
	9.8×10 <sup>11</sup>	9.4×10 <sup>11</sup>	9.5×10 <sup>11</sup>	9.8×10 <sup>11</sup>
	1.1×10 <sup>12</sup>	9.3×10 <sup>11</sup>	9.8×10 <sup>11</sup>	9.6×10 <sup>11</sup>
比較例 1	1.3×10 <sup>12</sup>	4.5×10 <sup>11</sup>	1.2×10 <sup>11</sup>	3.4×10 <sup>11</sup>
	9.4×10 <sup>11</sup>	5.1×10 <sup>11</sup>	1.0×10 <sup>11</sup>	4.0×10 <sup>11</sup>
	9.6×10 <sup>11</sup>	6.0×10 <sup>11</sup>	1.5×10 <sup>11</sup>	5.4×10 <sup>11</sup>
	1.3×10 <sup>12</sup>	5.2×10 <sup>11</sup>	1.1×10 <sup>11</sup>	3.7×10 <sup>11</sup>
	9.1×10 <sup>11</sup>	4.9×10 <sup>11</sup>	1.9×10 <sup>11</sup>	2.9×10 <sup>11</sup>

(実施例2) 実施例2として図2に示すような半導体基板表面不純物回収装置を用いた。この時、実施例1と同様に8インチシリコンウェーハを5枚用意し、回収操作に先立ち、密閉容器内でふっ化水素酸蒸気に30分間曝して表面のシリコン酸化膜を分解しておいた。このシリコンウェーハを半導体基板保持手段1で保持し、溶液供給手段3によりアンモニアを含む薬液9の0.1mLをシリコンウェーハ上に滴下した。フッ素樹脂製液滴保持手段5を用いて液滴4を毎秒30mmの速度でウェーハ全面を走査した。この時、液滴4を滴下してから走査が完了するまでの間、液滴4には液滴保持手段5を介して1MHzの超音波を照射した。さらに、電圧印加手段13により液滴保持手段5を+50mVに帯電させた。回収した液滴4を誘導結合プラズマ質量分析装置を用いて\*30

\*それぞれのウェーハから回収されたNa, Mg, Al, Caの定量を行った。

【0020】(比較例2) 比較例2として、実施例2と同じ装置を用い、超音波照射および液滴保持手段に電圧を印加せずに同様な操作を行った。

【0021】以上の結果、本実施例2では、表2に示すように酸化物粒子としてシリコンウェーハ上に存在している元素についても十分な回収率が得られ、かつ繰り返し精度に優れていた。一方の比較例2ではこれら元素の回収が不十分で低値を示し、またウェーハ間でのばらつきも大きい。

【0022】

【表2】

## 各元素の表面濃度測定値

(単位: atoms/cm<sup>2</sup>)

	Na	Mg	Al	Ca
実施例 1	1.1×10 <sup>12</sup>	9.5×10 <sup>11</sup>	9.6×10 <sup>11</sup>	9.8×10 <sup>11</sup>
	1.2×10 <sup>12</sup>	9.4×10 <sup>11</sup>	9.7×10 <sup>11</sup>	9.6×10 <sup>11</sup>
	1.1×10 <sup>12</sup>	9.6×10 <sup>11</sup>	9.6×10 <sup>11</sup>	9.8×10 <sup>11</sup>
	9.9×10 <sup>11</sup>	9.5×10 <sup>11</sup>	9.6×10 <sup>11</sup>	9.9×10 <sup>11</sup>
	1.1×10 <sup>12</sup>	9.6×10 <sup>11</sup>	9.9×10 <sup>11</sup>	9.5×10 <sup>11</sup>
比較例 1	9.5×10 <sup>11</sup>	4.4×10 <sup>11</sup>	8.1×10 <sup>10</sup>	1.1×10 <sup>11</sup>
	9.3×10 <sup>11</sup>	2.0×10 <sup>11</sup>	1.3×10 <sup>11</sup>	2.5×10 <sup>11</sup>
	9.8×10 <sup>11</sup>	4.9×10 <sup>11</sup>	2.3×10 <sup>11</sup>	3.2×10 <sup>11</sup>
	1.2×10 <sup>12</sup>	6.3×10 <sup>11</sup>	9.2×10 <sup>10</sup>	1.2×10 <sup>11</sup>
	9.1×10 <sup>12</sup>	2.6×10 <sup>11</sup>	2.1×10 <sup>11</sup>	4.0×10 <sup>11</sup>

【0023】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、半導体基板上の金属不純物の全量を回収でき、半導体基板上の金属不純物を定量することができる。

【図面の簡単な説明】

※【図1】本発明の一実施例を示す半導体基板表面不純物回収装置の概略図。

【図2】本発明の一実施例を示す半導体基板表面不純物回収装置の概略図。

※50 【図3】従来の半導体基板表面不純物回収装置の概略

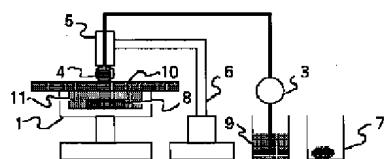
図。

## 【符号の説明】

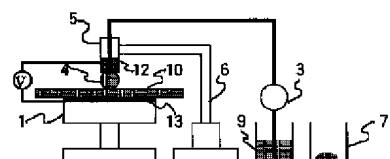
1：半導体基板保持手段、3：溶液供給手段、4：液滴、5：液滴保持手段、6：走査手段、7：液滴回収容器

器、8：半導体振動手段、9：薬液、10：半導体基板、11：純水、12：液滴振動手段、13：電圧印加手段

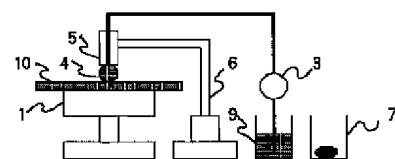
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 魚住 宜弘

神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株  
式会社東芝横浜事業所内

F ターム(参考) 4F042 AA07 DA01 EB25

4M106 AA01 BA12 CA29 DH20 DH53

**DERWENT-ACC-NO:** 2000-343472

**DERWENT-WEEK:** 200030

*COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD*

**TITLE:** Impurity collecting apparatus for processing semiconductor substrate, oscillates droplet holder and semiconductor holder so that droplet on semiconductor surface is oscillated and collected in recovery container

**INVENTOR:** TOMITA H; UOZUMI N ; YAMADA Y

**PATENT-ASSIGNEE:** TOSHIBA KK[TOKE]

**PRIORITY-DATA:** 1998JP-278760 (September 30, 1998)

**PATENT-FAMILY:**

<b>PUB-NO</b>	<b>PUB-DATE</b>	<b>LANGUAGE</b>
JP 2000107672 A	April 18, 2000	JA

**APPLICATION-DATA:**

<b>PUB-NO</b>	<b>APPL-_DESCRIPTOR</b>	<b>APPL-NO</b>	<b>APPL-DATE</b>
JP2000107672A	N/A	1998JP-278760	September 30, 1998

**INT-CL-CURRENT:**

<b>TYPE</b>	<b>IPC DATE</b>
CIPP	B05C11/10 20060101
CIPS	H01L21/304 20060101
CIPS	H01L21/66 20060101

**ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2000107672 A**

**BASIC-ABSTRACT:**

**NOVELTY** - A scanning unit (6) scans the droplet dropping on semiconductor substrate from droplet holder (5). Droplet recovery container (7) recovers the droplet after droplet hold oscillator oscillates the droplet holder at specific frequency and the semiconductor oscillator (8) oscillates the substrate holder (1) at specific frequency.

**USE** - For processing semiconductor substrate by collecting its surface impurities.

**ADVANTAGE** - Whole metal impurities on semiconductor substrate are recovered which enables accurate determination of metal impurity on semiconductor surface, as the particles are collected along with recovered droplet.

**DESCRIPTION OF DRAWING(S)** - The figure shows schematic diagram of semiconductor surface impurity collecting apparatus.

Substrate holder (1)

Droplet holder (5)

Scanning unit (6)

Droplet recovery container (7)

Semiconductor oscillator (8)

**CHOSEN-DRAWING:** Dwg.1/3

**TITLE-TERMS:** IMPURE COLLECT APPARATUS PROCESS  
SEMICONDUCTOR SUBSTRATE  
OSCILLATING DROP HOLD SO SURFACE  
RECOVER CONTAINER

**DERWENT-CLASS:** P42 U11

**EPI-CODES:** U11-C06A1A; U11-F01B1;

**SECONDARY-ACC-NO:**

**Non-CPI Secondary Accession Numbers:** 2000-258123